

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-157132
(43)Date of publication of application : 03.06.1994

(51)Int.Cl.

C04B 35/10

(21)Application number : 04-327529

(71)Applicant : TOSHIBA CERAMICS CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1992

(72)Inventor : SHIMAI SHUNZO
IGARASHI NOBORU
MORITA TAKASHI
NAGASAKA SACHIYUKI
HARADA SEISHI
ANDO KAZU

(54) HIGH PURITY ALUMINA CERAMICS AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the amounts of magnesia and to produce extremely high purity alumina ceramics by restraining the intrusion of an alkali metal into alumina and other raw materials as much as possible in the production of the alumina ceramics.

CONSTITUTION: In the production of the alumina ceramics for semiconductor production device, the magnesia which is an abnormal particle growth inhibitor for the alumina can be lessened by decreasing the contents of the alkali metal, thus the extremely high purity alumina ceramic material is obtained. Therefore, the highest-purity alumina is used as a raw material, and pure water is used for the processing water, and also an acrylic or maleic acid polymer is used as a molding additive, and by preventing contamination caused by the alkali metal in the molding process and the firing process, the high purity alumina ceramics in which the alkali oxide is ≤ 50 ppm and the magnesia is ≤ 100 ppm is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.08.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3093897

[Date of registration] 28.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-157132

(43)公開日 平成 6 年(1994) 6 月 3 日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 4 B 35/10

識別記号

庁内整理番号

D 8924-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-327529

(22)出願日 平成 4 年(1992)11月13日

(71)出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社

東京都新宿区西新宿 1 丁目26番 2 号

(72)発明者 島井 駿蔵

千葉県東金市小沼田字戌開1573- 8 東芝

セラミックス株式会社東金工場内

(72)発明者 五十嵐 昇

千葉県東金市小沼田字戌開1573- 8 東芝

セラミックス株式会社東金工場内

(72)発明者 森田 敬司

千葉県東金市小沼田字戌開1573- 8 東芝

セラミックス株式会社東金工場内

(74)代理人 弁理士 赤野 牧子 (外 2 名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高純度アルミナセラミックス及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 不純物含有量が極めて低減され、半導体製造装置用部材に好適に用いることが可能な高純度アルミナセラミックス及びその製造方法の提供。

【構成】 マグネシア含有量が 1 0 0 p p m 以下で、且つ、アルカリ金属酸化物含有量が 5 0 p p m 以下であることを特徴とする高純度アルミナセラミックス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシア含有量が100ppm以下で、且つ、アルカリ金属酸化物含有量が50ppm以下であることを特徴とする高純度アルミナセラミックス。

【請求項2】 アルミナセラミックスの製造において、焼成体中のアルカリ金属酸化物含有量を50ppm以下、且つ、マグネシア含有量を100ppm以下となるように、原料粉末調整工程、成形工程、焼成工程及び加工工程の各工程でアルカリ金属の混入を抑制、制御することを特徴とする高純度アルミナセラミックスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高純度アルミナセラミックスとその製造方法に関し、更に詳しくは、半導体製造工程において汚染源となるアルカリ金属酸化物の含有量を抑制し、特に半導体製造装置の部材用に好適な高純度アルミナセラミックスとその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 各種セラミック部材において、アルミナセラミックスは最も多用されている材料であり、従来、その機械的高強度や、電気的絶縁性、耐熱性、耐薬品性等の特性を利用するものであるが、特に、その含有不純物を厳しく管理して使用している場合もある。例えば、セラミックスのパッケージ用として用いられるアルミナセラミックスは、本来、主機能は電気絶縁性にあった。しかし、アルミナセラミックス中に僅かに含まれるトリウムやウラン等放射性元素から放射されるアルファ線が問題となり、放射性元素の含有量が厳しく管理されるようになった。また、高圧ナトリウムランプの発光管等に用いられている透光性アルミナセラミックスにおいては、セラミックス中に含まれる鉄等の遷移金属元素が光を吸収することから、セラミックス中の遷移金属等の不純物について厳しい注意が払われるようになっている。しかし、上記の例は例外的であって、一般的に、アルミナセラミックスに要求される主機能は、構造体部材としての耐熱性や機械的特性等に偏重されており、その純度について特別な注意が払われることは殆どないと言っても過言ではない。

【0003】 一方、進展の著しい半導体製造工程においては、微量含有成分等による汚染が重要な問題となっている。そのため、従来、半導体製造装置用のセラミックス部材に用いられる材料は、主に石英ガラスや炭化珪素であった。これら石英ガラスや炭化珪素は、ウェハを構成するシリコンと同種の元素から形成され、ウェハと部材とが接触した場合や、部材から構成成分の蒸気が揮散される場合でも、シリコンウェハの汚染が生じないという考えのためであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の

ように石英ガラスや炭化珪素等の珪素元素を主成分とする材料で構成した部材を使用して著しい発展を続けてきた半導体製造工程において、近年、それら珪素系の構成材料についても種々の問題が提起されている。例えば、最近の半導体製造工程においては、エッチング工程や、CVD成膜工程、レジストを除去するアッシング工程でのフッ素系ガスやプラズマの使用が多くなっている。この場合、部材を構成する石英ガラスや炭化珪素等材料中のシリコンとフッ素系ガスとが反応してシリコン・フッ素化合物を形成する。このシリコン・フッ素化合物は、蒸気圧が高く、常温で部材から気体となって離散する。そのため、上記フッ素系ガスを用いる半導体製造工程において、石英ガラスや炭化珪素等で形成した部材が、著しく腐食されることが明らかになり問題となっている。即ち、半導体製造工程において、部材に石英ガラスや炭化珪素等珪素系材料以外の無機材料を用いる必要に迫られ、現在、他の代替材料の模索、それら材料の改善改良、高純度化の要望が強くなっている。

【0005】 上記した状況下、高純度でシリコンを汚染せず、且つ、フッ素系ガスに対する耐蝕性を有する材料が種々検討された。それらのうち、アルミナセラミックスがフッ素系ガスに対し比較的耐蝕性を有することが明らかにされた。アルミナとフッ素系ガスとは、反応により安定なフッ化アルミニウム (AlF_3) を生成する。化合物 AlF_3 は、700℃以下では蒸気圧が低く、フッ素系ガスに曝されているアルミナ表面の保護層の機能を有し、アルミナの腐食を防止できることが明らかとなった。一方、アルミナセラミックスは、従来、半導体レベルでの高純度という視点で捉えられていなかった。そのため、半導体製造装置用部材として用いた場合、シリコンウェハを汚染しない材料としての必要かつ十分な条件は、未だ明確にされていない。本発明は、上記現状において、従来からの機械的強度、耐熱性等特性に加え、半導体製造装置部材として用いて汚染物を放出することがなく汚染源を形成することのないように、不純物含有量が極めて低減された高純度アルミナセラミックス及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、マグネシア含有量が100ppm以下で、且つ、アルカリ金属酸化物含有量が50ppm以下であることを特徴とする高純度アルミナセラミックスが提供される。

【0007】 更にまた、アルミナセラミックスの製造において、焼成体中のアルカリ金属酸化物含有量を50ppm以下、且つ、マグネシア含有量を100ppm以下となるように、原料粉末調整工程、成形工程、焼成工程及び加工工程の各工程でアルカリ金属の混入を抑制、制御することを特徴とする高純度アルミナセラミックスの製造方法が提供される。

【0008】

【作用】本発明は上記のように構成され、特に、アルミナセラミックス中のアルカリ金属酸化物を50ppm以下にすることにより、従来、異常粒子成長抑制のため数100～数1000ppmの添加が一般的とされたマグネシアの含有量を100ppm以下にすることが可能となると同時に、マグネシア添加量が少量でも異常粒子成長を抑制することができる。従って、本発明の高純度アルミナセラミックスは、半導体製造工程で汚染物となり得るナトリウム、カリウム等アルカリ金属の酸化物及びマグネシアが微量であり、半導体製造工程の部材材料として好適である。一方、アルミナの異常粒子成長にはシリカが関与しているとの考えがあるが、例えば、粒界付近に固溶して濃度勾配を与え、その濃度勾配を保持したまま粒界が移動し難いためであるという説、カルシアとの相互作用説等があり、マグネシアによる粒子成長抑制効果は現時点では明らかでない。しかし、いずれにしてもセラミックス原料粉末中に含まれる不純物、及び／または、焼成工程等の雰囲気から導入される不純物等と密接な関係があり、本発明は、特に、アルカリ金属元素との関係を確認したものである。

【0009】以下、本発明を更に詳細に説明する。アルミナセラミックスの製造工程は、主として原料粉末の調製、成形、成形体加工、焼成、焼成体加工の各工程から成り立っている。アルミナセラミックスは、上記焼成工程においてセラミックス原料粉末が焼結し、粒子成長と緻密化が進行して形成される。この場合、マグネシア無添加で焼結させると、焼結時に緻密化より粒子成長が先行するため、得られるアルミナセラミックス中に多くの気孔が残存することになる。また、粒子径が大きくなりすぎるため機械的強度が低下し、その上、アルミナ結晶粒子の熱膨張率の異方性から、粒界にクラックが自然発生する等の不都合が生じるおそれのあることが知られていた。そのため、従来からアルミナセラミックスの焼成においては、予めマグネシアを異常粒子成長抑制剤として添加して焼結させていた。

【0010】発明者らは、永年における透光性アルミナセラミックスの製造過程の研究開発に携わり、アルミナセラミックスの焼成中のマグネシアの挙動とセラミックスの異常粒子成長に関し、多くの知見を得た。即ち、発明者らによれば、焼結中におけるアルカリ金属元素の存在が、異常粒子成長を著しく促進することが知見され、その知見に基づき、本発明においては、アルミナセラミックスの製造工程におけるアルカリ金属元素を可能な限り少なくすることにより、アルミナの異常粒子成長抑制剤のマグネシア添加量を、従来に比して数分の1～1/10に減少させ得ることを実現すると共に、従来からのアルミナセラミックス高純度化の制限を取り除くことに成功したものである。

【0011】アルミナセラミックス焼結体中に存在するアルカリ金属元素源は、原料粉末、原料粉末処理水、成

形バインダー等各種添加剤及び成形体に接触する部材材料等に含まれる不純物、更に、前記不純物や焼成装置等から放出され焼成雰囲気に含まれるものである。従って、本発明においては、上記の各アルカリ金属元素放出源中のアルカリ金属不純物を制限し、特に、成形体の焼成時のアルカリ金属元素成分濃度を制御し、得られる焼結体、即ち、アルミナセラミックス中のアルカリ金属酸化物が50ppm以下になるようにする。アルミナセラミックス中のアルカリ金属酸化物が50ppmを超えると、従来のアルミナセラミックスと同様に、添加マグネシア量を増加しなければならないため好ましくない。

【0012】上記各工程でのアルカリ金属成分の混入経路を詳しく検討すると下記の通りである。

(1) 原料粉末

現在工業的に入手できる最高級の高純度アルミナ原料粉に含まれるアルカリ金属成分量は、数ppmから数10ppmのレベルである。

(2) 原料粉末処理水

上記原料粉末の処理に使用される水は、イオン交換樹脂とRO膜で処理されたいわゆる純水を使用すれば、不純物導入はppmオーダー以下である。

【0013】(3) 成形添加剤

セラミックス原料粉末を成形する際、成形体に強度を付与するために有機バインダーを添加する。これらバインダー中の不純物レベルは極端に差があり、従来から多用されているポリビニルアルコール(PVA)やメチルセルロースにはアルカリ金属不純物が多く、数1000ppmも含まれている。このようなバインダーの添加率は、原料粉末の1～2重量%であるため、その添加でアルカリ金属が数10ppm導入されるおそれがある。一方、アクリル系やマレイン酸重合体をバインダーに用いる場合は、アルカリ金属不純物が数ppm以下の高純度のものを選択することもできる。

(4) 成形工程

セラミック原料粉末を加圧成形する場合、粉末の流れを確保するために、一般に造粒が行われる。従って、セラミック原料粉末の成形工程では、造粒工程から始まり、成型型、加工治具等がセラミックス半製品に接触し、これら接触部材から焼結体へ不純物導入がないようにすることも必要である。

【0014】(5) 焼成工程

次いで、アルミナセラミックス中のアルカリ金属不純物混入は、焼成工程からの汚染である。成形体の焼成は、通常、炉にセラミックス成形体を静置して行われるが、炉内雰囲気中に漂う不純物が問題となる。焼成炉は発熱部と断熱材、ケーシング等から構成され、各構成部材は高温に曝されるためその一部が蒸発して炉内雰囲気を汚染する。断熱材は熱伝導を少なくするために多孔質になっており、単位体積当たりの表面積が大きく、即ち、蒸発する表面が大きい。特に、断熱材の純度と蒸発特

性が問題となり、厳格に管理されねばならない。半導体製造装置の部材として使用する高純度アルミナセラミックスを焼成するためには、炉材として高純度アルミナ断熱材の使用が望ましく、特に断熱材からのアルカリ金属化合物の放出を少なくすることが望ましい。炉の加熱発熱部は、一般に、電気ヒーターとガスバーナーに大別でき、純度に関してそれぞれ異なる問題点を持っている。例えば、電気炉においては、ヒーター材料の蒸発による汚染であり、ガス炉ではガスまたは空気に混入して吹き込まれる微粒子による汚染である。

【0015】本発明においては、上記のようにそれぞれの各工程での不純物導入経路について制限を加え、アルミナセラミック中のアルカリ金属元素の含有量をチェックすることにより、従来、数100～数1000ppmが常識的な量とされていたマグネシアの添加量を、100ppm以下と著しく低減することができる上、高温焼成して良好なセラミックスを得ることができる。

【0016】

【実施例】以下、本発明について実施例に基づき詳細に説明する。但し、本発明は下記実施例により制限されるものでない。

実施例1～2及び比較例1～7

酸化ナトリウム(Na_2O) 5ppm、酸化カリウム(K_2O) 2ppmであって不純物総含有量40ppm

のアルミナ原料粉末100重量部に、水溶性マグネシウム塩およびアルカリ金属塩を表1に示した含有量になるように各配合添加した。上記各配合原料混合粉体に対し、バインダーとしてアクリル系樹脂を2重量部添加し、更に純水を100重量部加えスラリー状にしたものをスプレードライヤーで造粒した。各造粒粉末を静水圧成形機を用い、 $1\text{トン}/\text{cm}^2$ の圧力で50mm角の厚さ2mmの板状に加圧成形した。

【0017】得られた各成形体を炭化珪素質の炉芯管に入れ、1000℃で高純度酸素を吹き込みながら仮焼した。更に、得られた仮焼成形体を収容可能な高純度アルミナ質の容器に入れて同材質の上蓋を配置し、高純度酸素雰囲気中、1800℃で2時間焼成してアルミナセラミックの各焼結体を得た。得られた各焼結体の外観を観察し、比重をアルキメデス法で測定した。その結果を表1に示した。次いで、各焼結体からダイヤモンドカッターで試料を切り出し、ダイヤモンド粉で研磨し鏡面とした後、更に空气中、1480℃で1時間加熱し、粒界を熱エッチングし、その試料表面の100倍の顕微鏡写真を撮影し、プランメトリック法で平均結晶粒径を算出した。その結果を表1に示した。

【0018】

【表1】

		アルカリ金属含有量 (ppm)			MgO 含有量 (ppm)	比重	結晶径 (μ m)	外 観
		Na ₂ O	K ₂ O	総量				
実施例	1	30	15	45	50	3.99	35	良 好
	2	10	5	15	50	3.99	27	良 好
比較例	1	40	20	60	50	3.98	52	角部に異常粒子成長
	2	40	15	55	120	3.99	30	良 好
	3	40	15	55	100	3.98	54	角部に異常粒子成長
	4	40	15	55	80	3.97	70	平面部表面に異常成長
	5	100	20	120	500	3.98	21	良 好
	6	100	20	120	200	3.98	34	良 好
	7	100	20	120	100	3.97	65	平面部表面に異常成長

【0019】上記実施例及び比較例の結果から明らかなように、アルカリ金属酸化物の総量が50ppmを超えると異常粒子成長が発生し易くなることが分かる。また、アルカリ金属酸化物の総量が50ppmを超え、且つ、マグネシアの量が100ppm以下であると、焼結体中に気孔が残り比重が低下する。一方、アルカリ金属酸化物総量が50ppm以下ならマグネシアが100ppm以下でも真比重まで緻密化していることが分かる。

【0020】実施例3及び比較例8

上記各実施例及び比較例で得られたアルミナセラミックスをシリコンウェハと共に加熱して、アルミナ中の不純物をシリコンウェハに転写した後、シリコンウェハを分

析して不純物の増加を観察し、各アルミナセラミックスのシリコンウェハに対する不純物の影響を調べた。即ち、塩化水素ガスを1000℃で2時間バージした石英ガラスルツボ中に、各アルミナセラミックスを入れ、そのルツボ上にシリコンウェハを乗せて、1000℃で2時間加熱処理し、冷却後、加熱処理したシリコンウェハを分析し、アルカリ(Na及びK)及びアルカリ土類金属(Mg)の不純物含有量を検出した。その結果を表2に示した。なお、加熱処理する前のシリコンウェハの不純物含有量($\times 10^{10}$ 原子数/cm²)は、Na、K及びMgがそれぞれ2、1及び1であった。これらの結果から、比較例2、5及び6で得られた焼結体として良

好なアルミナセラミックスが、シリコンウェハに対するマグネシウム汚染が高く、使用範囲が限られることが分かる。

【0021】

【表2】

	不 純 物	実施例 3		比 較 例 8						
		使用アルミナセラミックス作製例								
		実施例		比 較 例						
		1	2	1	2	3	4	5	6	7
不 純 物 量 (× 10 ¹⁰ 原子数/cm ²)	Na	19	8	25	28	24	26	74	68	78
	K	8	5	18	7	9	10	15	17	20
	Mg	25	23	24	85	80	40	354	156	87

【0022】実施例4及び比較例9

実施例1～2及び比較例1～7で作製した各造粒粉を用いて、外径38mmφ、内径35mmφ、長さ200mmのアルミナセラミックス管を、外径42mmの金属棒と内径55mmのゴムシリンダーを型として使用し、静水圧成形機にて、1トン/cm²の圧力で成形し、成形体の外周を旋盤を使用して46mmに加工し、実施例1と同様にして仮焼及び水素雰囲気焼成を行い、作製した。得られた各アルミナセラミックス管に2.45GH

z、600ワットのマイクロ波を導波管を用いて照射し、同時に管内にはそれぞれ1トールのCF₄及びO₂ガスを流した。上記のようにして100時間照射した後マイクロ波を停止し、管の外表面温度を用いて測定した。また、得られたアルミナセラミックス管をダイヤモンドカッターで切断して、セラミックス表面の侵食損耗を観察した。その結果を表3に示した。

【0023】

【表3】

	実 施 例 4		比 較 例 9						
	使 用 造 粒 粉 末 作 製 例								
	実 施 例		比 較 例						
	1	2	1	2	3	4	5	6	7
外表面温度 (℃)	320	270	450	420	410	430	550	560	540
最大侵食深さ (μ m)	15	8	85	66	52	54	456	745	436

【0024】上記の結果から明らかなようにアルカリ金属酸化物の含有量により、マイクロ波の吸収率が異なり、アルミナセラミックスの上昇温度が異なることが分かる。また、アルミナセラミックス管内で発生したフッ素プラズマと、管を構成するアルミナセラミックスとの反応速度は、セラミックス管の外表面温度に依存するため、アルカリ金属酸化物を多く含む管の外表面温度が高いアルミナセラミック管の侵食速度が大きいことが分かる。

【0025】

【発明の効果】本発明の高純度アルミナセラミックス

は、アルカリ金属成分及びマグネシア含有量が所定量以下で極めて少量であり、半導体製造用の部材材料としてシリコン半導体を汚染するおそれが極めて少なく、特に、フッ素系ガスが接触する部位に有効であり、工業上有用である。また、本発明の方法は、アルミナセラミックス製造工程を通し、特に、焼結時における焼成成形体中に含有されるアルカリ金属及び雰囲気中に存在するアルカリ金属の総量を制限的に制御して、異常粒子成長抑制剤のマグネシアの添加量を減少させることができ、従来より著しく高純度なアルミナセラミックスを容易に、且つ簡便な操作で製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 永坂 幸行
千葉県東金市小沼田字戌開1573-8 東芝
セラミックス株式会社東金工場内

(72)発明者 原田 晴司
千葉県東金市小沼田字戌開1573-8 東芝
セラミックス株式会社東金工場内
(72)発明者 安藤 和
千葉県東金市小沼田字戌開1573-8 東芝
セラミックス株式会社東金工場内